

окислительных ионов вдоль границ зерен. При этом нельзя исключать и возможную бактериологическую природу наблюдаемых изменений.

1. V.I. Grokhovsky, V.F. Ustyugov et al. LPSC XXXVI, 1692 (2005)
2. S.S. Russell et al., Meteoritics and Planetary Science, 39, A215-A272 (2004)
3. V.I. Grokhovsky, M.I. Oshtrakh et. al. Hyperfine Interactions, 166, 671-677 (2005)

## К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ СИЛ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Жерноклеев Г.А., Мартюшев Л.М.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

E-mail: glebster47@mail.ru

Принцип максимальности производства энтропии в формулировке Циглера [1] позволяет находить зависимость термодинамических сил  $X_i$  от термодинамических потоков  $J_i$  при максимизации производства энтропии  $\sigma(J_i)$ . Однако, как показано в работе [2] (см. стр. 11), силы найденные таким образом могут оказаться не равными силам, изначально использованным при составлении производства энтропии. В работе [2] приводится условие, при котором данный парадокс исчезает. В случае двух сил это условие имеет вид:

$$X_2(J_1, J_2) \frac{\partial \sigma(J_1, J_2)}{\partial J_1} = X_1(J_1, J_2) \frac{\partial \sigma(J_1, J_2)}{\partial J_2} \quad (1)$$

Пусть производство энтропии зависит только от двух потоков:

$$\sigma = aJ_1^2 + bJ_1J_2 + cJ_2^2 + \dots + fJ_1^n + \dots + gJ_1^lJ_2^k + \dots + hJ_2^n \quad (2)$$

Буквами латинского алфавита обозначены постоянные коэффициенты. Производство энтропии такой системы по определению можно представить как

$$\sigma(J_1, J_2) = X_1(J_1, J_2)J_1 + X_2(J_1, J_2)J_2 \quad (3)$$

Из сравнения (2) и (3) можно определить  $X_1(J_1, J_2)$  и  $X_2(J_1, J_2)$ . Согласно (3) для слагаемых в (2) вида  $fJ_i^n$  легко понять, что  $fJ_i^{n-1}$  является слагаемым силы  $X_i(J_i, J_j)$ . Для остальных слагаемых отсутствует такая однозначность в выборе термодинамических сил, поэтому необходимо представить каждое из них в виде суммы двух членов

$$gJ_1^lJ_2^k = g_1J_1^lJ_2^k + g_2J_1^lJ_2^k, \quad (4)$$

где  $g_1, g_2$  - некоторые постоянные коэффициенты ( $g_1 + g_2 = g$ ), и считать первое слагаемое относящимся к первой силе, а второе - ко второй. Условие (1) позволяет прийти к следующему соотношению между коэффициентами  $g_1, g_2$

$$kg_1 = lg_2 \quad (5)$$

Таким образом, термодинамические силы в результате записываются в виде

$$\begin{aligned} X_1(J_1, J_2) &= aJ_1 + b_1J_2 + \dots + fJ_1^{n-1} + \dots + g_1J_1^{l-1}J_2^k \\ X_2(J_1, J_2) &= cJ_2 + b_1J_1 + \dots + hJ_2^{n-1} + \dots + \frac{k}{l}g_1J_1^lJ_2^{k-1} \end{aligned} \quad (6)$$

Выбор термодинамических сил в виде (6) позволяет избежать парадокса указанного выше. Можно вывести соотношения, аналогичные (5) и (6), для случая, когда в системе действует больше двух термодинамических сил.

1. Циглер Г., Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды, Мир (1966)
2. Martyushev L.M., Seleznev V.D. Physics Reports, 426, 1 (2006)

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ШЛЕГЛЯ. КИНЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Жерноклеев Г.А., Селезнев В.Д., Мартюшев Л.М.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

E-mail: [glebster47@mail.ru](mailto:glebster47@mail.ru)

Реакция Шлегля является одним из простых примером неравновесного перехода первого рода. В реакции Шлегля принимают участие три компонента  $A$ ,  $X$ ,  $B$ , между которыми возможны следующие реакции: 1). Компоненты  $A$  и  $2X$  превращаются в  $3X$  и наоборот ( $k_{1\uparrow}, k_{1\downarrow}$  - кинетические коэффициенты реакции); 2). Компонент  $X$  превращается в  $B$  и наоборот ( $k_{2\uparrow}, k_{2\downarrow}$  - кинетические коэффициенты реакций). Для описания этой реакции помимо термодинамического подхода, основанного на законе действующих масс, также используют кинетический подход (так называемый «master equation» метод). В этом методе вводится  $P_n$ , которая характеризует вероятность застать рассматриваемую систему с числом частиц  $n$  компонента  $X$ . Система уравнений для  $P_n$  выглядит следующим образом [1]:

$$\frac{dP_0}{dt} = -k_{2\downarrow}N_B P_0 + k_{2\uparrow}P_1 \quad (1)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = k_{2\downarrow}N_B P_0 + 2k_{2\uparrow}P_2 - k_{2\downarrow}N_B P_1 - k_{2\uparrow}P_1 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_n}{dt} &= k_{2\downarrow}N_B P_{n-1} + k_{1\uparrow}N_A (n-1)(n-2)P_{n-1} + k_{2\uparrow}(n+1)P_{n+1} + k_{1\downarrow}(n+1)n(n-1)P_{n+1} - \\ &- k_{2\uparrow}nP_n - k_{1\downarrow}n(n-1)(n-2)P_n - k_{1\uparrow}N_A n(n-1)P_n - k_{2\downarrow}N_B P_n \end{aligned} \quad (3)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = 1. \quad (4)$$